## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-185791

(43) Date of publication of application: 02.07.1992

(51)Int.CI.

D21H 13/00 D21H 21/14

(21)Application number: 02-308374

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing:

14.11.1990

(72)Inventor: TAKAHASHI RYOJI

**INOUE KOJI** 

### (54) CELLULOSIC BULKY SHEET

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject sheet having excellent processability, decorativity, and function and useful for building materials, vehicles, furnitures, decoratings, filters, packaging materials, absorbing materials, etc., and readily recycled and disposed by blending a crosslinked pulp, pulp and thermally fusible fibers and subsequently making the blend into the sheet. CONSTITUTION: Crosslinked pulp (preferably prepared by reacting pulp with a crosslinking agent in the presence of a fiber—softening agent), pulp, and thermally fusible fibers (preferably prepared by melt—spinning two kinds or more of thermoplastic polymers having different melting points, respectively, into conjugated fibers) are blended and subsequently made into the objective sheet.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

®日本国特許庁(JP)

① 特許出類公開

# ⑫公開特許公報(A) 平4-185791

∰int.Cl. °

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)7月2日

D 21 H 13/00 21/14

8113-3B D 21 H 5/20

Z.

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全;質)

60発明の名称

セルロース系嵩高性シート

②特 顯 平2-308374

@出 願 平2(1990)11月14日

向発明者 高橋

良次

東京都練馬区南大泉3丁目24番3号

⑩発 明 者 井 上 幸 次

神奈川県横浜市泉区弥生台51-1

の出 顋 人 チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁自6番32号

@代 理 人 弁理士 野中 克彦

明 粧 書

1. 発明の名称

セルロース系冑高性シ…ト

- 2. 1特許請求の範囲
- (1) 架場パルプとパルプ及び熱融着性機能を混合しが造してなるセルロース系書高性シート。
- (2) 業橋パルプはフイブリル化したパルプを采 務して製造したものである特許請求の範囲第(I)項 記載のセルロース系満高性シート。
- (3) 熱胁着性機能として融点の異る2種類以上の熱可塑性ポリマーを複合溶融紡糸してなる複合熱融着性機能を使用する特許請求の範囲第(1)項配製のセルロース系為高性シート。
- (4) 架橋パルブは架橋剤をパルプに反応させる 泵に繊維の柔軟剤を共存させて製造したものであ る特許請求の範囲第(3)項記載のセルロース系機高 性シート。

3. 発明の詳細な説明

・〔産典上の利用分野〕

本発明は既材、天井材等の継条材料、車両、家具、装飾品類、炉材、包装材、吸収材などに用いられる加工性、装飾性、機能性に優れリサイクル 父は廃棄処理容易なセルロース系構高性シートに 関するものである。

[ 従来技術とその問題点]

バルプを主体とする製剤性マット及びシートとしては、従来解観されたパルプを設居し、バインダーで接着する乾式法による不設布、或はこれらの片面もしくは両面にレーヨンなどの長根進を付加したもの、又は熱溶脓性機能又は粉体をパルプ酸維と混合し加熱胀溶させシートを形成させたものがある。

これらは豊高性は大であるがパルブ被絶をその まま使用しているため水と接触した場合最高性は 失われ再見嫌しても復元性に乏しい。エンポス加 工を旺どこしたマット及びシートとしては、発色 刻を加えた塩化ビニル樹脂コンパウンドを加熱発 包ェンボスなエして製造したシートが繁紅などに使用されているがセルロース系主体のものはない。 数シートは塩化ビニル樹脂を主体とするもので、 吸湿性が全くなく、 理象材料として使用する場合、 原度調整機能がたく紡器性であり、 機健時には発 煙量が極めて大で且つハロゲン系化合物のガスが 多量に発生することが火災時の安全対策上調塞と なつている。

バルブに架構剤を反応させてお底性とする技術 は知られており高高性不受布の可能性は推測され ているが、このようにして満直性を大とすれば死 低後の解放時に超機能化することと、架橋反応に よる水酸基の減少による水素結合量の低下、又 高性のため接着点が少いなどの理由からそのまま シート化したものは高高性は優れていてもシート 強度が考しく低くそ成形性もなく 突用的なレベル には至らない。

[ 号明が解決しこうとする問題点]

本発明者等は、公知技術の以上の問題点を解決すべく観意研究を行つた。その結果、架装バルブ

一般に通常の紙はパルプをピーターやリファイナーによつて叩解を行い抄段、製造されるが、印解によつてパルプ表面にフィブリル化即ちパルプ 根籍表面に枝分かれした微細な機能が生じる。これが抄紙時に相互にからみ会い製造する紙の引張 に一定量のパルプと素融着性複雑を混合し、护型 して得られるセルロース系質高性シートが上述の 技術問題を解決しうることを知つて本発明を完成 した。

以上の記述から明らかたように、 本発別は上記目的を達成するものでその要旨は以下の通りである。

- (i) 架橋パルプとパルプ及び無磁着性微能を混合 し抄造してなるセルロース系ង高性シート。
- (2) 無機パルプはフィブリル化したパルプを架構して製造したものである前記第(1)項記載のセルロース系常高生シート。
- (3) 粘酸着性機能として融点の異る 2 種類以上の熱可堅性ポリマーを複合溶融紡糸してなる複合熱酸者性機能を使用する前記第(1)項記載のセルロース系常高性シート。
- (4) 果協パルプは架磁剤をパルプに反応させる際 に繊維の柔軟剤を共存させて製造したものである 前記裏(1)項医型のセルロース系帯高性シート。

強度他の向上、物性の改賞をもたらす。

本系明における来番パルプに対きしたで、これを来番パルプに対象を強力を定っていたが、とれるというできない。これをおいて、これを出るので、これをおいて、これを出るので、ではパルプでは、これを対象では、ブラックにはいいが、このロフィブリルが果るで、から、対象をと思われる。をいり、このは、これを思われる。

本発明に係る嵩高性のパルプと混合して使用されるパルプも好ましくはフィブリル化されたものを使用すれば一層の強度アツブとなり、嵩高性シートの久点である強度低下をやわらげて実用性の高いものとする。

本発明に係る財政者性譲継とは熱可塑性機能の 内、軟化点が150℃以下、物によつては100 で以下の低いポリマーの機能で加熱によりお融し 接着強度を上げ、熱圧着することにより容易にと その具体例としては エチレンー能に共重合歓 雄、ポリエステル複雑、ポリアミド酸雑などを挙 げるととができ、特に製紙用として開発されたフ

ニトシール又はコンポス加工が可能な構能をいう。

げることができ、特に製版用として開発されたフィブリル化されたポリエチレン系低融点会式パル プカどが好ましい。

更に好ましいものとしては融点の異る2種類以上のポリマーで複合化された複合無融着性級維である。

該複合無融者性観維を配合する場合、本発明のシートのエンポス加工、ヒートシールなどの成形加工は加熱温度を該線維中の高融点ポリマーの軟化点より高い 個度で成形加工をほどとす。

何としてエンポス加工について云えば、このことにより加熱加工時に低融点ポリマー複雑が溶解し、複合熱融着性複雑が相互に固着しニンポス加工が行われる。高融点ポリマー線雑は形状が変ら サンート自体の強度保持に姿与しエンポス加工時 に加熱されない部分は、黄高性パルブにより高高

それらは本発明の対象根準として使用できる。

その具体例としては第1にポリプロピレン/ポリエチレン複合機能(充品名:チツソポリプロES機能)があり低融点成分の融点がいずれら135 で以下であり100で以下のものもありかかる目 的には特に望ましいものである。

そのだかにポリエステル/低融点ポリエステル、ポリエステル/低融点ポリエチレン、ポリプロピレン/低融点エチレンー酢ピコポリマー、ナイロン65/ポリエチレン、ポリエステル/ナイロン6などがあり河様に使用できる。

果確反応によりパルプに嵩高性を与えるものとしては、分子内にセルロースと反応する2ケ以上の富能基を有するもので、これらにセルロース分子内又は分子間架務によりパルプの形状を理解状態に固定化させるため嵩高性となり、寸法安定性の優れたものとなる。

架橋剤の化学構造は官能基間に少なくとも2ヶ 以上の原子を有するものでメチョール、アルコキ 性が保たれるので趨高性で且ニンポス加工された 強固で装飾性に優れた本発明のセルロース系数高 性シートを保つことができる。

本品明のシートにおいて複合熱融着性機能の比 串が少なければニンポス加工がされたくくエンポ ス加工されたシート自体の強度も落ちてくる。退 合比率が多くなれば高高性パルプの特徴が失われる。

従つて、複合無融密性機能の混合比率に重量だで 5 男以上必要で 5 0 重量の程度さての範囲が存せしい。 逆に無酬溶性認識を多くして仮退性や風あいなどをコントロールすることをできる。

複合熱融者性複雑中の低限点ポリマーの融点が 高い場合にはエンポス加工協定を高くする必要が あり、パルプ繊維の劣化をおこし易いので試験点 は低い圧どよく200℃以下で好ましくは18℃ で以下80℃以上である。

融点の異る2種類以上のポリマーを超み合わせた複合熱融着性微維としてはその組み合わせるポリマー及び該機能の製造については数多くあり、

シメチル、アルデヒド、イソシアネート、エボキシ、ピニルカルポン酸、酸低水物その他セルロースのヒドロキシル基と反応するものを複数個有する

又、エピクロルヒドリンのような含ハロゲン化 合物につっては可性ソーダなどのアルカリを用い ることによう効果的に果様させ使用することがで きる。

更に好ましくは契橋性官能基間に環状構造を有するものである。特に架橋性官能基としてドーメチルロール基を有する化合物は反応性に富み好ましい。又とれらの安定化又は/及び反応性のコントロールのためにアルコキシ化したドーアルコキシメチル化合物も同様である。具体例としては次のものがあげられる。

ジメチロールニチレン尿素、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素、ジメチロールプロピレン 尿素、ジメチロールウロン、(テトラ、トリ、ジ) メチロールアセチレンジ尿素、(テトラ、トリ、 ジ)メチロールメラミンなどである。 これらのNーメチョール化合物を使用した場合製品を高温での処理、 pil が中性以外での処理などで競争のホルマリンが生成する。 この対策としてホルマリン機提剤の使用などで避難のホルマリンを抑制する方法がある。

文、非ホルマリン系の架構剤を使用することに よって解決できる。このようなものとしては、エ チレングリコールジグリシジルエーテル、グリコー レングリコールジグリシジルエーテル、グリスリケー ルポリグリシジルエーテル、ネオペンチント コールジグリシジルエーテル、トリグリンシレート コールジグリシジルエーテル、トリグアメレート などのエポキシ化合物、ジヒドロキシステム 素及び1.3ジメテル誘導体などが有効で

これらの架橋列の使用量はバルブに対して2重 最多以上式厄させたものが有効で50分以内が好ましい。

フィブリル化装作を行つたパルプを用いて架構 反形を行つたものはこれを水中で解鍵するのは特

わせて側用することができる。好きしいものとしてはカチオン系がある。パルプ線維は水中でマイナスに循電しているため、カチェン系のものは吸 踏しやすく少量で効果を発揮する。

とれるは単独で乳化又は関脂及び非イオン系蓋材 などを加えて乳化して使用できる。

カチオン系のものとして第4級アンモニウム塩系、 アミン系、アミド系があり、

第4般アンモニウム塩の例としては、

に因為である。 すなわら、 バルブ級雑目に及び バルブ級推上に分技生成したフィブリルが 采扱 たょり硬くなり、 衝撃により破みされ 易くなる。 又、 繊維同志のから今合いもあり、 短級進化され易く なる。

本語既は、かかる問題点を解決するために好き しくは契務剤をパルプに反応させる際に観雑の条 軟剤を共存させて、架機パルプを製造することが 特敵の一つである。

本発明における根準の柔軟剤としては、過常酸 維工薬において使用されている柔軟剤及び柔軟生 上剤、平滑剤などが使用できる。これらは機構表 面の摩擦抵抗を下げ限り易くすることで解析を容 易とし、かつ、生成物が無識構造をとるので本来 は硬いものとなるがこれをやわらげしなやかなも のとずる。

とれらの柔軟削としては、カチオン系、アニオン 系、両性、ノニオン系があり、又とれらを組み合

アミン系としては、

アミド茶としては、

などがある。

生成シートを吸水性に貫むものとしたの場合は アニオン系の柔軟剤を使用して目的を達すること ができる。 本類別における条軟別の使用量は 0.1 乗以下の付離で十分効果が得られる。延常で 0.5 乗以下の付着金で使用できるので解像し控託する場合排水上の 0.2 足足 8.0 D 負荷が確いるのとなり好ましい。

本発明にかける要務パルブの製造方法は、リファイナーなどによりフィブリル化したパルプを架橋剤、触媒かよび必要に応じて繊維の柔軟剤を添加した容液に接触させた後、所定量の架橋剤が付着するようにしぼり、しかる後乾燥し加熱、架橋反応を行わせる。

反応終了後は解放し戸過乾燥して製造する。かかる方法により、しなやかで潜産性の依めて大きな 果樹パルプを製造することができ、該保橋パルプ は無処理のものと出較して厚みが無荷重で 5~1 4 倍のものが得られる。上記方法によつて製造され た本発明に係る無橋パルプはパルプ、熱酸無性稼 維みよび必要に応じて熱水溶解性減難(パインダ 一改雑)のチョップ(注、1 cm以下行ましくは飲か の及さに切断した切断物)と共に通常の方法で抄

本充明に係る架橋パルブ、パルブ、熱殿者性観能及びパインター被能の混合物又は生成シートの生態を向上させるため、上記紙力均強列以外にも健康の振力対が混合使用される。その場合、鉱鉱加削の循類又は量によつてシートの厚みが変でている。かかる添加削としては耐熱性、耐痰性、耐痰性、治症の向上剤などの改良剤を添加使用して性能向上の効果を発揮できる。

とれらは妙紅原料に対して重量比で1分以上30 分以内で使用される。

又、生成シートの強度を上げるためには適常使用されるポリアクリルアミド系無力増強剤をどの 紙力増強剤を用いることも確めて有効である。

・ 雑誌他の刊行物を国収再解観して使用するととも できる。

又、パルプ観雑のみならずレーョン、ビニロン、 ナイコン、ポリエステル、アクリル、アラミド、 ポリオレフインなどの合成設雄、アルミナ、セラ ミツクス、全国、ガラス、炭無などの無機被推こ れらのチョップを1種類又は2種類以上進抄して それぞれの特象を持たせることもできる。

又、本発明に係る架橋パルプは抄紙法でのシートの製造のみならず乾式法、例えば解職したパルプを空気で輸送し積層してバインダーで接着させて製造するシートについても適用できる。

更に熱酸着性微雄と共に使用すれば本発明の目的とする親水性で十分な強度を持ち、水と接触後 変換により高高性が復元し、かつ、加工或形性の 優れたセルロース系属高性シートを製造すること ができる。

### [作用効果]

本発明によりパルプを主体とした間高性の振め で高く弦艇、寸法矢定性、及めいまどの優れた管 高生加工シートを得るととができ、セルロース系の特徴を生かした後々の分野に活用できる。更に 故シートに印刷、エンポス加工をたどとすことに よう装飾性の極めて使れたものとすることができ、 より高度の利用が可能となる。

#### 夹插 兒 1

### (架強パルプの製造)

対案樹パルプをKRKリファイナー(無谷理想工事課製)にかけフリーネス約400のものを課 製しフイブリル化パルプとして使用した。該フイブリル化パルプを下記の処理液中に浸漬分散させた。

### 処型被組成

 ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素
 5
 部

 院
 重
 知

 ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド
 0.02

 (ミョン治脂(線)
 エポコールSD-75

水 94 部

投資援がラス製のロートで吸引炉過し、しばり 率が約2/1(液/パルブ)とし、これを199℃

紙し、ケンキー式施課報で免換して尚高点シートを得た。坪登は2009/元に設定した。厚みを創定し、JIS P 8113 に従つて引張試験を行い設断長を測定した。

更にとのシートを巾4.0 m、高さ1.2 mの凸状 鉄板のついた型で130℃3分熱プレスしエンポ ス加工を行つた。エンポスの課さを測定した後、 水に浸液30分後引き上げ、エンポス状態の変化 を観察した。配合及び測定結果は表に示す。

### 比較例 1

パルプでチツソポリプロ繊維EAチョップを50:50とし、実施例1と同様にしてシートを製造し引張試験他を行つた。配合及び測定結果は長に示す。

### 比較例 2

フイブリル化しない針葉樹パルプを用いた以外 は突旋例1と同様にして架構パルプを製造した。 架構パルプの重量増は9.2 分であり、厚みは無荷 重で測定した結果、架機剤なして同様な処理を行 つたものに比して10.8 倍でもつた。このものを

#### (シート化)

上配によって待られた楽物パルプとパルブ、ポリプロピレン/ポリエチレン複合熱融溜生 標 経 (チツソ脚製チツソポリプロ繊維 E A チョツブ、3 デニール、カツト長5 mm)及びポリビニールアルコール観性(F V A バインダー機能、クラレキ製 V P 1 0 5 - 2 うを分散剤としてポリアクリルアミド(製鉄化学機製 P A M)を使用して水中に混合分数させ、クツピー型標準シートマシンで砂

使用して実施例!c同様にしてシートを調及し引 張強度他を測定した。若果は表に示す。

#### 比較例3

実施例1で製造したフィブリル化したパルプの 架橋品を用い、熱般著性設維を使用しない以外は 実施例1と同様な試験を行つた。結果は裂に示す。 実施例2

実施例1と同様にしてフィブリル化パルプを用いて記の処理液で処理し架橋パルプを製造した。 処理液

 ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素
 10 部

 硝酸 亜 函
 1 部

 エポコール SD-75
 0.02部

8 9

架橋パルプの重量増は18.1名で厚みは無荷重 て測定した結果、架構剤なしてパルプを同様な処 理をしたものに比して12.7倍であつた。反応後 の解線性は実施例1の場合と同様であつた。次に これを用い実施例1と同様にしてシートを製造し

引張強度他の測定を行つた。結果は恶化示す。

#### 比較例3

熱融滑性設維を使用したい以外は実施例でと引 様にしてシートを製造し試験を行つた。結果は表 に示す。

#### 夹施例3

実施例)と同様にしてフイブリル化パルプを用い下記の処理液で処理し条機パルプを製造した。 処理液

 ジメチロールジヒドロキシエチレン尿染
 15
 部

 硝 酸 亜 鉛
 3
 部

 エポコール SD~75
 3.02部

架橋パルプの重量増は2 6.7 多で、厚みに無荷 重で測定した結果、架橋剤なしてパルプを阿様な 処理をしたものと比して1 3.2 倍であつた。反応 後の解線性は実施例1の場合と同様であつた。

次にこれを用い実施例1と同様にしてシートを 製造し、引張強度他の御定を行つた。結果は表に 示す。

#### 奥施约4

実施例」と同様にしてフィブリル化パルプを用

い下記の処理板で処理し、架破パルプを製造した。 但し、架構反応は 1 2 0°30′とした。

#### 処理液

グリセロールジグリシジルエーテル	1	0	野
2 n (BF <sub>4</sub> ):		2	郡
エポコール SD-75		0. D	2 部
· *	8	g	**

架構パルプの重量増は127%で、厚みは無荷重で側定した結果、実績剤なしてパルプを可模な 処理をしたものと比して9.1倍であつた。

又、反応後の解放性は実施例1と同様であつた。 次にこれを用いて実施例1と同様にしてシートを 製造し引張強度他の測定を行つた。紹果は表に示

表

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		<del>,</del>	,			<del> </del>	
91		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例 2	上較例4	突進例3	突旋例4
(配合)						T			
フィブリル化パルブの	架套品	41	0.		4 8.5	6 1.5	6 1.5	1 9.3	41
パルプの条督品		j .		4 1		-			
フイブリル化ペルコ	<i>†</i>	41		•	4 B.5	2 0.5	2 0.5	5 7.7	41
ペ ル ブ			82	41 .					
熱酸潜性鐵螺		EA 15	EA.15	EA 15	_	EA I B	EA 15	ES 20	PA <sub>I 5</sub>
(チツソポリプロ繊維 E.	A又はES)					[	-		
PVAパインダーi	<b>晚</b> 経	3	3	3	3	3	3	3	3
分 散 荆		PAM	PAM	PAM	PAM	PAM	PAM	PAM	PAM
(生成シートの評価)				}					
<b>#</b> >	<b>33</b>	1.38	0.5 5	1.25		1.69.	1.50		
鉀 量	8/2	200	200	200	200	200	200	200	200
引發變度	bg/cd	1.98	4.2 1	1.78		1.26	0.95		
裂 断 長	km	0.65	1.40	0.5 9		0.42	0.32		
エンポス架さ	XX	0.75	0.15	0.70		0.7 5	0.65		
水に設賃後									
安化ないもの	: × >		0	0	×	0		0	0.
し エンポス模様のなく なつたもの	: × ′		0						<u> </u>